(19)日本国特許庁（ＪＰ）

(12) 公開特許公報（Ａ）

(11)特許出願公開番号
特開2000－128750
（P2000－128750A）

(43)公開日　平成12年5月9日(2000.5.9)

(51)Int.Cl.⁷	識別記号	ＦＩ	テーマコード（参考）
Ａ６１Ｋ　7/13		Ａ６１Ｋ　7/13	４Ｃ０８３
Ｄ０６Ｐ　3/04		Ｄ０６Ｐ　3/04	Ａ　４Ｈ０５７

審査請求　未請求　請求項の数５　ＯＬ　（全７頁）

(21)出願番号　特願平10－302120

(22)出願日　平成10年10月23日(1998.10.23)

(71)出願人　597106769
株式会社　セニルラボラトリーズ
大阪市西区江戸堀１丁目19番23号

(72)発明者　瀬川　博嗣
大阪市西区江戸堀１丁目19番23号　株式会社セニルラボラトリーズ内

(72)発明者　中田　一弘
大阪市住吉区清水丘３－７－15　株式会社ヘアテックジャパン内

(74)代理人　100093562
弁理士　児玉　俊英

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　染毛剤組成物

(57)【要約】

【課題】　毛髪にダメージを与えることなく、染着力および堅牢度に優れた染毛剤組成物を得ることを目的とする。

【解決手段】　水と、ニトロ系染料と、ニトロ系染料を水に溶解させるためのカチオン界面活性剤とを含むものである。

【特許請求の範囲】

【請求項１】　水と、ニトロ系染料と、上記ニトロ系染料を上記水に溶解させるためのカチオン界面活性剤とを含むことを特徴とする染毛剤組成物。

【請求項２】　ニトロ系染料として、２−ニトロパラフェニレンジアミン、４−ニトロオルトフェニレンジアミン、１−アミノ−２−メチル−６−ニトロベンゼン、１−アミノ−２−ニトロ−４−メチルアミノベンゼン、４−（２´−ヒドロキシエチル）アミノ−３−ニトロ−メチルベンゼン、１−ビス（β−ヒドロキシエチル）アミノ−３−ニトロ−４−アミノベンゼン、１−アミノ−２−（β−ヒドロキシエチル）アミノ−５−ニトロベンゼン、１−ヒドロキシ−３−ニトロ−４−（３−ヒドロキシプロピルアミノ）ベンゼン、Ｎ，Ｎ´−ジメチル−Ｎ−ヒドロキシエチル−３−ニトロ−Ｐ−フェニレンジアミン、１−アミノ−３−メチル−４−（β−ヒドロキシエチル）アミノ−６−ニトロベンゼン、Ｎ−メチル−２−ニトロ−Ｐ−フェニレンジアミン、３−メチルアミノ−４−ニトロフェノキシエタノール、２−ニトロ−５−グリセリル−メチルアニリン、１−アミノ−３−メチル−４−（β−ヒドロキシエチル）アミノ−６−ニトロベンゼン、のいずれかおよびいずれかの塩の内、１種、または、２種以上を含むことを特徴とする請求項１に記載の染毛剤組成物。

【請求項３】　塩基性染料を含有することを特徴とする請求項１または請求項２に記載の染毛剤組成物。

【請求項４】　ニトロ系染料が０．１重量％ないし３．０重量％、カチオン界面活性剤が０．５重量％ないし５．０重量％にてそれぞれ含まれていることを特徴とする請求項１ないし請求項３のいずれかに記載の染毛剤組成物。

【請求項５】　ｐＨが、ｐＨ４ないしｐＨ９にて設定されていることを特徴とする請求項１ないし請求項４のいずれかに記載の染毛剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】この発明は、毛髪にダメージを与えることなく、染着力および堅牢度（色持ちのことを指す）に優れた染毛剤組成物に関するものである。

【０００２】

【従来の技術】従来の染毛剤組成物の内、酸化タイプの染毛剤組成物は、染着力および堅牢度には優れているが、強いアルカリ性を有するため、被施術者の毛髪および頭皮や、施術者の手などにダメージを与える。

【０００３】他として、酸性タイプの染毛剤組成物は、タール系色素が用いられている。このタール系色素自体は、その配合量が少ないと染着力が劣るため、配合量を多くし、染着力を向上させる必要がある。しかし、配合量を多くすると、染着力は向上するものの、毛髪からの色落ちが激しく、数回のシャンプーにて退色してしまう。また、コストが高くなるという問題点も生じる。そして、施術時に頭皮に付着すると、強く染着してしまい、拭き取ることが非常に困難となり、使用しにくいという問題点があった。

【０００４】そこで、このことを解決するために従来例として、特開平４−２８２３０７号公報に、ニトロ系染料と、カチオン性重合体と、ベタイン型界面活性剤と、有機溶剤とからなる染毛剤組成物が提案されている。また、他の従来例として、特開平６−１７２１４６号公報に、ニトロ系染料の酸化重合体と、カチオン界面活性剤とからなる染毛剤組成物が提案されている。

【０００５】両者とも、酸化タイプの染毛剤組成物とは異なり、強いアルカリ性を有さず、毛髪や皮膚などに大きなダメージを与えることなく施術を行うことができる。

【０００６】

【発明が解決しようとする課題】従来の染毛剤組成物は、毛髪および皮膚などに、大きなダメージを与えることなく施術が行える。しかし、前者（特開平４−２８２３０７号公報）の染毛剤組成物は、有機溶剤としてのエタノールやベンジルアルコールに、ニトロ系染料を溶解させ、染着性が優れたものとしているが、染色後も、毛髪に有機溶剤が残存し、この残存した有機溶剤に染着したニトロ系染料が再び移行して退色し、堅牢度が低くなる。また、毛髪に残存した有機溶剤が、毛髪を傷めるとともに、毛髪の臭気が悪化する原因になるという問題点があった。

【０００７】また、後者（特開平６−１７２１４６号公報）の染毛剤組成物は、ニトロ系染料を過酸化水素にて酸化重合体として利用しているため、染料自体の分子量が大きくなり、毛髪に浸透されにくくなり、染着力が低下する。そして、ほとんどの染料が毛髪に浸透すること無く、毛髪表面への染着となるため、堅牢度が低いという問題点があった。

【０００８】この発明は上記のような問題点を解消するためなされたもので、毛髪にダメージを与えることなく、染着力および堅牢度に優れた染毛剤組成物を提供することを目的とする。

【０００９】

【課題を解決するための手段】この発明に係る請求項１の染毛剤組成物は、水と、ニトロ系染料と、ニトロ系染料を水に溶解させるためのカチオン界面活性剤とを含むものである。

【００１０】また、この発明に係る請求項２の染毛剤組成物は、請求項１において、ニトロ系染料として、２−ニトロパラフェニレンジアミン、４−ニトロオルトフェニレンジアミン、１−アミノ−２−メチル−６−ニトロベンゼン、１−アミノ−２−ニトロ−４−メチルアミノベンゼン、４−（２´−ヒドロキシエチル）アミノ−３−ニトロ−メチルベンゼン、１−ビス（β−ヒドロキシ

エチル）アミノ−３−ニトロ−４−アミノベンゼン、１−アミノ−２−（β−ヒドロキシエチル）アミノ−５−ニトロベンゼン、１−ヒドロキシ−３−ニトロ−４−（３−ヒドロキシプロピルアミノ）ベンゼン、Ｎ，Ｎ’−ジメチル−Ｎ−ヒドロキシエチル−３−ニトロ−Ｐ−フェニレンジアミン、１−アミノ−３−メチル−４−（β−ヒドロキシエチル）アミノ−６−ニトロベンゼン、Ｎ−メチル−２−ニトロ−Ｐ−フェニレンジアミン、３−メチルアミノ−４−ニトロフェノキシエタノール、２−ニトロ−５−グリセリル−メチルアニリン、１−アミノ−３−メチル−４−（β−ヒドロキシエチル）アミノ−６−ニトロベンゼン、のいずれかおよびいずれかの塩の内、１種、または、２種以上を含むものである。

【００１１】また、この発明に係る請求項３の染毛剤組成物は、請求項１または請求項２において、塩基性染料を含有するものである。

【００１２】また、この発明に係る請求項４の染毛剤組成物は、請求項１ないし請求項３のいずれかにおいて、ニトロ系染料が０．１重量％ないし３．０重量％、カチオン界面活性剤が０．５重量％ないし５．０重量％にてそれぞれ含まれているものである。

【００１３】また、この発明に係る請求項５の染毛剤組成物は、請求項１ないし請求項４のいずれかにおいて、ｐＨが、ｐＨ４ないしｐＨ９にて設定されているものである。

【００１４】

【発明の実施の形態】実施の形態１．以下、この発明の実施の形態について説明する。まず本願の発明は、水と、ニトロ系染料と、このニトロ系染料を水に溶解させるためのカチオン界面活性剤とを含むものが基本となる。この中に含まれている、ニトロ系染料にはアミノ基が存在し、そのアミノ基により若干のカチオン性を示す。また、このニトロ系染料は電子吸引性であるため、電子の極在化（分極）が生じ、カチオン性を示しやすい性質を有する。以上のことより、ニトロ系染料のカチオン性を示す部分が、毛髪のアニオン性を示す部分に吸着し、毛髪を染着するものである。

【００１５】しかし、ニトロ系染料単独でのカチオン性は小さく、毛髪への移行（すなわち染着力）、および、水への溶解量は小さく、毛髪の染着力は弱い。このため、カチオン界面活性剤を添加し、全体的にカチオン性を高くすることにより、ニトロ系染料の毛髪への移行の促進、および、ニトロ系染料の水への溶解量の向上を補っている。

【００１６】また、ニトロ系染料の水への溶解量のみを考慮に入れるのであれば、カチオン界面活性剤以外の、例えば、アニオン界面活性剤、両性界面活性剤、および非イオン界面活性剤の利用も考えられる。しかし、これらはアニオン性を有するため、ニトロ系染料のカチオン性と結合し、ニトロ系染料の毛髪への移行を阻害する。

【００１７】ニトロ系染料の配合量としては、０．０１重量％ないし５重量％で、このニトロ系染料を水に溶解させるためのカチオン界面活性剤の配合量としては、０．１重量％ないし２０重量％が可能である。この中でも、毛髪への適当な染着度を考慮に入れると、適当配合量としては、ニトロ系染料の配合量としては、０．１重量％ないし３重量％で、このニトロ系染料を水に溶解させるために必要なカチオン界面活性剤の配合量としては、０．５量％ないし５．０重量％が適当である。

【００１８】また、ｐＨの最適な値としては、ｐＨ４ないしｐＨ９にて設定するものである。これは、アルカリ側および酸性側に大きく傾くことを防止するためのものである。これは上記示した染毛剤組成物にて染毛する場合、酸性成分が多く存在すると、毛髪のカチオン性が高くなり、ニトロ系染料のカチオン性が毛髪に移行しにくく、毛髪への染着が低下する。また、アルカリ成分が多く残存すると、毛髪のアニオン性は高まるものの、ニトロ系染料のカチオン性が弱まり、染毛されにくくなる。よって、ｐＨをｐＨ４ないしｐＨ９にて設定することにより、上記現象を解消し、毛髪への染着度を保っている。

【００１９】以下、実施の形態１における染毛剤組成物の実施例１ないし実施例４と、これらの発明性を確認するために作成した染毛剤組成物の比較例１ないし比較例４とを比較することにより、実施の形態１における染毛剤組成物の効果を立証する。尚、実施例１および実施例２ではｐＨ調整剤として、乳酸が２．２重量％、および、トリエタノールアミンが２．０重量％それぞれ添加され、ｐＨを７に調整している。また、実施例３は乳酸によりｐＨが３となるように、また、実施例４はトリエタノールアミンによりｐＨが９．５となるようにそれぞれ調整されている。

【００２０】尚、ここでは酸性剤およびアルカリ剤として、乳酸およびトリエタノールアミンをそれぞれ使用したが、これらに限られることはなく、毛髪および頭皮などにダメージを与えることのない物であればよい。また、比較例３および比較例４はｐＨとしては６．５程度を有するものである。

【００２１】この際の評価方法としては、やくの毛束約１ｇに、それぞれの染毛剤組成物を約２ｇ塗布する。そして、その後臭気の評価を行い、４０℃にて１５分間放置後、通常のシャンプー剤にて洗浄し、乾燥後に、染着性、および感触の評価を行った。その後、上記にて使用した同様のシャンプー剤にて洗浄乾燥の工程を５回繰り返した後、堅牢度の評価を行った。

【００２２】下記表１に、各染毛剤組成物それぞれの成分構成および配合量と、それぞれに対する評価を示す。

【００２３】

【表１】

成　分	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	成　分	比較例3	成　分	比較例4
2ーﾆﾄﾛﾊﾟﾗﾌｪﾆﾚﾝｼﾞｱﾐﾝ	０．４	―	０．４	―	０．４	―	2ーﾆﾄﾛﾊﾟﾗﾌｪﾆﾚﾝｼﾞｱﾐﾝ	０．４	ﾆﾄﾛ系染料の重合体	４．０
4ーﾆﾄﾛｵﾙｿﾌｪﾆﾚﾝｼﾞｱﾐﾝ	０．１	０．４	０．１	０．４	０．１	０．４	4ーﾆﾄﾛｵﾙﾄﾌｪﾆﾚﾝｼﾞｱﾐﾝ	０．１	ﾗｳﾘﾙﾋﾟﾘｼﾞｭｳﾑｸﾛﾗｲﾄﾞ	１．０
塩化ｾﾁﾙﾄﾘﾒﾁﾙｱﾝﾓﾆｳﾑ	１．０	１．０	１．０	１．０	―	―	ｴﾀﾉｰﾙ	20.0		
ｾﾄｽﾃｱﾘﾙｱﾙｺｰﾙ	２．０	２．０	２．０	２．０	２．０	２．０	ﾍﾞﾝｼﾞﾙｱﾙｺｰﾙ	５．０		
ﾎﾟﾘｵｷｼｴﾁﾚﾝｾﾁﾙｴｰﾃﾙ	―	―	―	―	０．５	０．５	ﾋﾄﾞﾛｷｼｴﾁﾙｾﾙﾛｰｽ	１．６		
ﾗｳﾘﾙ硫酸塩	―	―	―	―	１．０	１．０	ﾏｰｺｰﾄ100(ﾒﾙｸ社製)	０．３		
ｐＨ調整剤にて調整された後のｐＨ	７．０	７．０	３．０	９．５	７．０	７．０	ﾐﾗﾃｲﾝCDMB(ﾕﾆｵﾝｶｰﾊﾞｲﾄﾞ社製)	０．３		
精製水で	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	精製水で	100.0	精製水で	100.0
評　価										
色調	赤茶	黄	赤茶	黄	赤茶	黄		赤茶		赤
染着性	◎	◎	○	○	△	△		○		△
堅牢度	◎	◎	○	○	△	△		△		△
感触	◎	◎	◎	◎	△	△		△		×
臭気	◎	◎	○	○	◎	◎		×		△

尚、ｐＨ調整剤の、酸性剤としては乳酸を、ｱﾙｶﾘ剤としてはﾄﾘｴﾀﾉｰﾙｱﾐﾝをそれぞれ使用している。

また、成分量は重量％にて示すものである。

【００２４】上記表１の評価の欄の、◎の記載は優れているを、○の記載は良いを、△の記載はやや劣っているを、×の記載は劣っているをそれぞれ示すものである。

【００２５】上記表１から明らかなように、実施例１ないし実施例４と、比較例１および比較例２との成分の差は、実施例１ないし実施例４がニトロ系染料を水に溶解させるために、カチオン界面活性剤を使用しているのに対し、比較例１および比較例２はニトロ系染料を水に溶解させるために、アニオン界面活性剤（ラウイル硫酸塩を指す）および非イオン界面活性剤（ポリオキシエチレンセチルエーテルを指す）を使用している点にある。これらの評価を比較することにより、上記にて示した、カチオン界面活性剤がアニオン界面活性剤および両性界面活性剤より、ニトロ系染料の毛髪への移行を促進することに貢献していることが確認できる。また、カチオン界面活性剤を用いることにより、毛髪の感触が優れていることが確認できる。

【００２６】次に、実施例１および実施例２と、実施例３および実施例４との成分の差は、実施例１および実施例２がｐＨ７．０に調整されているのに対し、実施例３および実施例４はｐＨをｐＨ３．０およびｐＨ９．５に調整した点にある。これらの評価を比較することにより、上記にて示した、酸性成分およびアルカリ成分が多く存在させるより、酸性成分およびアルカリ成分が残存

しない実施例１および実施例２の方が毛髪への染着性に優れていることが確認できる。

【００２７】次に、実施例１ないし実施例４と、比較例３との成分の差は、比較例３は有機溶剤としてエタノールおよびベンジルアルコールを使用して、カチオン界面活性剤を用いない点にある。これらの評価を比較することにより、上記にて示した、有機溶剤の未使用方が、堅牢度、毛髪の感触、および臭気に優れていることが確認できる。

【００２８】次に、実施例１ないし実施例４と、比較例４との成分の差は、比較例４はニトロ系染料を重合体にして利用する点にある。これらの評価を比較することにより、上記にて示したニトロ系染料の重合体化による分子量の増加を行わない方が、染着性、堅牢度、および感触に優れていることが確認できる。

【００２９】上記実施例１ないし実施例４にて記載した以外の色にて染色する場合の実施例について、以下数例の実施例をあげて示す。

【００３０】

実施例５．

	（重量％）
２－ニトロパラフェニレンジアミン	０．２
４－ニトロオルトフェニレンジアミン	０．０５
塩化セチルトリメチルアンモニウム	１．０
セトステアリルアルコール	４．０
ｐＨ調整剤にて	７．０に調整
精製水で	１００．０

上記のように作成された染毛剤組成物は、栗色にて染毛することができる。そして、評価としては上記実施例１および実施例２と同様の評価を得ることができる。

【００３１】

実施例６．

	（重量％）
４－ニトロオルトフェニレンジアミン	０．０５
塩化ステアリルトリメチルアンモニウム	１．０
セトステアリルアルコール	４．０
ｐＨ調整剤にて	７．０に調整
精製水で	１００．０

上記のように作成された染毛剤組成物は、こがね色にて染毛することができる。そして、評価としては上記実施例１および実施例２と同様の評価を得ることができる。

【００３２】また、上記示した各実施例では、染料としてニトロ系染料のみを使用しているため、こげ茶色や黒などの暗色の染毛剤組成物を作成することができなかった。そこで、塩基性染料を併用することにより、暗色などの色を作成することができる。その例として、以下の実施例を示す。

【００３３】

実施例７．

	（重量％）
Basic Blue99(C.I.56059)	０．１
２－ニトロパラフェニレンジアミン	０．３
４－ニトロオルトフェニレンジアミン	０．２
臭化セチルトリメチルアンモニウム	１．０
セトステアリルアルコール	４．０
ｐＨ調整剤にて	７．０に調整
精製水で	１００．０

上記のように作成された染毛剤組成物は、こげ茶色にて染毛することができる。そして、評価としては上記実施例１および実施例２と同様の評価を得ることができる。

【００３４】

実施例８．

	（重量％）
Basic Brown16(C.I.12250)	０．１
Basic Violet10(C.I.45170)	０．０５
２－ニトロパラフェニレンジアミン	０．２
４－ニトロオルトフェニレンジアミン	０．２
塩化セチルトリメチルアンモニウム	１．０
セトステアリルアルコール	４．０
ｐＨ調整剤にて	６．５に調整
精製水で	１００．０

上記のように作成された染毛剤組成物は、黒色にて染毛することができる。そして、評価としては上記実施例１

および実施例２と同様の評価を得ることができる。

【００３５】上記示した各実施例においては、セトステアリルアルコールを使用することにより、粘度を持たせるように調整している。これは、施術者が毛髪に塗布し易いように設定されているもので、２０００センチポワズないし１００００センチポワズ（Ｂ型粘度計を用い、２５℃にて測定した際の値）にて調整されている。尚、ここでは、セトステアリルアルコールを用いることにより、粘度調整を行ったが、同様の粘度にて調整できるもので、染毛を阻害するもので無ければよいことは言うまでもない。

【００３６】また、ニトロ系染料としては上記示したものおよびそれ以外の、例えば、２－ニトロパラフェニレンジアミン、４－ニトロオルトフェニレンジアミン、１－アミノ－２－メチル－６－ニトロベンゼン、１－アミノ－２－ニトロ－４－メチルアミノベンゼン、４－（２´－ヒドロキシエチル）アミノ－３－ニトロ－メチルベンゼン、１－ビス（β－ヒドロキシエチル）アミノ－３－ニトロ－４－アミノベンゼン、１－アミノ－２－（β－ヒドロキシエチル）アミノ－５－ニトロベンゼン、１－ヒドロキシ－３－ニトロ－４－（３－ヒドロキシプロピルアミノ）ベンゼン、Ｎ，Ｎ´－ジメチル－Ｎ－ヒドロキシエチル－３－ニトロ－Ｐ－フェニレンジアミン、１－アミノ－３－メチル－４－（β－ヒドロキシエチル）アミノ－６－ニトロベンゼン、Ｎ－メチル－２－ニトロ－Ｐ－フェニレンジアミン、３－メチルアミノ－４－ニトロフェノキシエタノール、２－ニトロ－５－グリセリル－メチルアニリン、１－アミノ－３－メチル－４－（β－ヒドロキシエチル）アミノ－６－ニトロベンゼン、のいずれかおよびいずれかの塩の内、１種、または、２種以上を含むものであれば、上記実施の形態１と同様の効果を奏することはいうまでもない。

【００３７】上記示した塩の例としては、例えば、２－ニトロパラフェニレンジアミン硫酸塩、２－ニトロパラフェニレンジアミン塩酸塩、４－ニトロオルトフェニレンジアミン硫酸塩などがあげられる。

【００３８】また、カチオン界面活性剤としては、アルキル四級アンモニウム塩、ペプチド型四級アンモニウム塩、環式四級アンモニウム塩、エーテル型四級アンモニウム塩、アミド型四級アンモニウム塩等の１種または２種以上の利用が考えられ、上記実施の形態１と同様の効果を奏することは言うまでもない。

【００３９】また、塩基性染料としては、例えばＢａｓｉｃ　Ｒｅｄ（Ｃ．Ｉ．１２２５０）、Ｂａｓｉｃ　Ｂｒｏｗｎ１６（Ｃ．Ｉ．１２２５０）、Ｂａｓｉｃ　Ｂｒｏｗｎ１７（Ｃ．Ｉ．１２２５１）、Ｂａｓｉｃ　Ｙｅｌｌｏｗ（Ｃ．Ｉ．１２７１９）、Ｂａｓｉｃ　Ｖｉｏｌｅｔ（Ｃ．Ｉ．４５１７０）、Ｂａｓｉｃ　Ｂｌｕｅ（Ｃ．Ｉ．５６０５９）等を用いることができ、上記実施の形態１と同様の効果を奏することは言うまでもない。

【００４０】また、上記実施の形態１には特に記載しないが、高級アルコール、脂肪酸、シリコン、ペプチド、アミノ酸、糖類、養毛成分、香料等の毛髪および操作性に優れた効果を奏するものを添加することが考えられることは言うまでもない。

【００４１】

【発明の効果】以上のように、この発明の請求項１によれば、水と、ニトロ系染料と、ニトロ系染料を水に溶解させるためのカチオン界面活性剤とを含むので、毛髪にダメージを与えることなく、染着力および堅牢度に優れた染毛剤組成物を提供することが可能となる。

【００４２】また、この発明の請求項２によれば、請求項１において、ニトロ系染料として、２－ニトロパラフェニレンジアミン、４－ニトロオルトフェニレンジアミン、１－アミノ－２－メチル－６－ニトロベンゼン、１－アミノ－２－ニトロ－４－メチルアミノベンゼン、４－（２´－ヒドロキシエチル）アミノ－３－ニトロ－メチルベンゼン、１－ビス（β－ヒドロキシエチル）アミノ－３－ニトロ－４－アミノベンゼン、１－アミノ－２－（β－ヒドロキシエチル）アミノ－５－ニトロベンゼン、１－ヒドロキシ－３－ニトロ－４－（３－ヒドロキシプロピルアミノ）ベンゼン、Ｎ，Ｎ´－ジメチル－Ｎ－ヒドロキシエチル－３－ニトロ－Ｐ－フェニレンジアミン、１－アミノ－３－メチル－４－（β－ヒドロキシエチル）アミノ－６－ニトロベンゼン、Ｎ－メチル－２－ニトロ－Ｐ－フェニレンジアミン、３－メチルアミノ－４－ニトロフェノキシエタノール、２－ニトロ－５－グリセリル－メチルアニリン、１－アミノ－３－メチル－４－（β－ヒドロキシエチル）アミノ－６－ニトロベンゼン、のいずれかおよびいずれかの塩の内、１種、または、２種以上を含むので、確実に染毛することができる染毛剤組成物を提供することが可能となる。

【００４３】また、この発明の請求項３によれば、請求項１または請求項２において、塩基性染料を含有するので、所望の色彩を得ることができる染毛剤組成物を提供することが可能となる。

【００４４】また、この発明の請求項４によれば、請求項１ないし請求項３のいずれかにおいて、ニトロ系染料が０．１重量％ないし３．０重量％、カチオン界面活性剤が０．５重量％ないし５．０重量％にてそれぞれ含まれているので、確実に染毛することができる染毛剤組成物を提供することが可能となる。

【００４５】また、この発明の請求項５によれば、請求項１ないし請求項４のいずれかにおいて、ｐＨが、ｐＨ４ないしｐＨ９にて設定されているので、確実に染毛することができる染毛剤組成物を提供することが可能となる。

フロントページの続き

Ｆターム(参考)　4C083 AC072 AC182 AC692 AC731
AC732 AC782 AC842 BB06
CC36 DD23 DD27 EE05 EE26
EE29
4H057 AA01 BA03 BA22 CA12 CB22
CC01 DA02 DA21 DA33

(19) Japanese Patent Office (JP)

(12) Official Gazette for Kokai Patent Applications (A)

(11) Japanese Patent Application Kokai Publication Number
Unexamined Patent Application Publication 2000-128750
(P2000-128750A)

(43) Kokai Publication Date May 9, 2000

(51) Int. Cl7	Identification Symbol	FI		Theme Code (References)
A61K 7/13		A61K 7/13		4C083
D06P 3/04		D06P 3/04	A	AH057

Request for Examination / Unclaimed / Number of Claims 5 / OL / (7 pages total)

(21) Application Number Kokai Number Patent Application 1998 -302120

(22) Application Filing Date October 23, 1998

(71) Applicant
597106769
Seniru Laboratories Co. Ltd.
1-19-23 Edobori, Nishi Ward, Osaka City

(72) Inventor
Hiroshi Segawa
Seniru Laboratories Co. Ltd.
1-19-23 Edobori, Nishi Ward, Osaka City

(72) Inventor
Kazuhiro Nakada
Hairtech Japan
3-7-15 Shimizuoka, Sumikichi Ward, Osaka City

(74) Representative
100093562
Toshihide Jitama, Patent Attorney

Continued on last page

(54) [Title of Invention] Hair Dye Composition

(57)
[Abstract]
[Subject]

To obtain a hair dye composition with a good dyeing capacity and less colour fading over time while causing no damage to the hair.

[Solution]

The solution is a hair dye composition comprising of water, a nitro dye, and a cationic detergent to make the nitro dye soluble in water.

[We Claim:]

[Claim 1]
A hair dye composition is characterized as comprising water, a nitro dye, and a cationic detergent to make the nitro dye soluble in water.

[Claim 2]
A hair dye composition as recited in claim 1 is characterized as comprising a single salt, or more than two salts of either 2-nitro-para-phenylenediamine, 4-nitro-ortho-phenylenediamine, 1-amino-2-methyl-6-nitrobenzene, 1-amino-2-nitro-4-methylaminobenzene, 4-(2 [ ] -hydroxyethyl) amino-3-nitro-methylbenzene, 1-bis(β-hydroxyethyl)amino-3-nitro-4-aminobenzene, 1-amino-2 (β-hydroxyethyl) amino-5-nitrobenzene, 1-hydroxy-3-nitro-4(3-hydroxypropylamino)benzene, N, N[can't read]-dimethyl-N-hydroxyethyl-3-nitro-p-phenylenediamine, 1-amino-3-methyl-4-(β-hydroxyethyl)amino-6-nitrobenzene, N-methyl-2-nitro-P- phenylenediamine, 3-methylamino-4-nitrophenoxyethanol, 2-nitro-5-glyceryl-methylanylin, or 1-amino-3-methyl-4-(β-hydroxyethyl)amino-6-nitrobenzene as the nitro dye.

[Claim 3]
A hair dye composition as recited in claim 1 as well as claim 2 is characterized as containing a basic dye.

[Claim 4]
A hair dye composition as recited in either claim 1, claim 2, or claim 3 is characterized as comprising 0.1 to 3.0 % by weight nitro dye and 0.5 to 5.0 % by weight cationic detergent, both based on the weight of the total composition respectively.

[Claim 5]
A hair dye composition as recited in either claim 1, claim 2, claim 3, or claim 4 is characterized as a pH set between 4 and 9.

[Detailed Description of the Invention]
[0001]
[Technical Field of the Invention]
This invention consists of a hair dye composition that has a good dyeing capacity and less colour fading over time, while causing no damage to the hair.

[0002]
[Background of the Invention]
Prior oxidizing type hair dye compositions had good dyeing capacity with less colour fading over time, however because they had strong levels of alkalinity, they caused a lot of damage to the hair along with the scalp, and the hands of the person who carried out the procedure as well.

[0003]

Also, the hair dye composition of oxidizing types coal-tar colours are applied. Since this coal-tar colour itself is low in dyeing capacity when the amount mixed is low there is a need to increase the amount mixed and improve the hair dyeing capacity. However, when the amount mixed is increased, the hair dyeing capacity does improve, but the loss of colour from the hair is severe, and the colour fades after several shampoo applications. Also, the problem of increased costs arises. And, there is also the problem where the scalp gets stained with the coal-tar colour during the procedure that is extremely difficult to wipe off, making it difficult to use.

[0004]
Therefore, in order to solve these issues, an Unexamined Patent Application Publication No. 1992 -282307 was proposed as a prior example, for a hair dye composition made from a nitro dye, a cationic polymer, a betaine-type detergent, and an organic solvent. Also, as another prior example, proposed in Unexamined Patent Application Publication No. 1994 -172146 is a hair dye composition made from an oxide polymer of a nitro dye, and a cationic detergent.

[0005]
Unlike the hair dye compositions of oxidizing types, both do not have a strong alkalinity, and the procedure can be carried out without causing great damage to the hair or skin.

[0006]
[Problems the Invention Attempts to Resolve]
For prior hair dye compositions, the procedure can be carried out without causing great damage to the hair or the skin. However, in the former (Unexamined Patent Application Publication No. 1992 -282307) hair dye composition, the hair dyeing capacity is high, (because the nitro dye is dissolved in ethanol or benzyl alcohol acting as the organic solvent) however the organic solvent remains in the hair even after dyeing, and the nitro dye that has dyed the hair is transferred again into the remaining organic solvent and fades, causing colour fading over time to increase. Also, the problem of organic solvents remaining in the hair causes the offensive odour of the hair to become worse, along with causing a lot of damage to the hair

[0007]
Also, in the latter (Unexamined Patent Application Publication No. Hei6-172146) hair dye composition, the molecular weight of the dye itself became heavy as hair dyeing capacity deteriorated, since the nitro dye crossed with a hydrogen superoxide was utilized as the oxide polymer, making it difficult for the dye to penetrate the hair. There was also the problem of colours quickly fading over time, because most of the dye did not penetrate the hair, and only dyed the surface of it.

[0008]
This invention has been developed in order to solve the problems similar to those stated above, and aims to present a hair dye composition that is high in hair dyeing capacity as well as less colour fade over time, while causing no damage to the hair.

[0009]
[Means of Solving Problem]

The hair dye composition in claim 1 that is concerned with this invention is comprised of water, a nitro dye, and a cationic detergent to make the nitro dye soluble in water.

[0010]
Also, the hair dye composition in claim 2 that is concerned with this invention, and in claim 1, is comprised of a single salt, or more than two salts of either, 2-nitro-para-phenylenediamine, 4-nitro-ortho-phenylenediamine, 1-amino-2-methyl-6-nitrobenzene, 1-amino-2-nitro-4-methylaminobenzene, 4-(2 [ ] -hydroxyethyl)amino-3-nitro-methylbenzene, 1-bis(β-hydroxyethyl)amino-3-nitro-4-aminobenzene, 1-amino-2 (β-hydroxyethyl) amino-5-nitrobenzene, 1-hydroxy-3-nitro-4(3-hydroxypropylamino)benzene, N, N[can't read]-dimethyl-N-hydroxyethyl-3-nitro-p-phenylenediamine, 1-amino-3-methyl-4-(β-hydroxyethyl)amino-6-nitrobenzene, N-methyl-2-nitro-P- phenylenediamine, 3-methylamino-4-nitrophenoxyethanol, 2-nitro-5-glyceryl-methylanylin, or 1-amino-3-methyl-4-(β-hydroxyethyl)amino-6-nitrobenzene as a nitro dye.

[0011]
Also, the hair dye composition in claim 3 that is concerned with this invention, as in claim 1 and claim 2, contains a basic dye.

[0012]
Also, the hair dye composition in claim 4 that is concerned with this invention, as in claim 1, claim2, and claim 3, is comprised of 0.1 to 3.0 % by weight of nitro dye and 0.5 to 5.0 % by weight of cationic detergent, and both are based on the weight of the total composition respectively.

[0013]
Also, the hair dye composition in claim 4 that is concerned with this invention, and as far as either claim 1, claim2, claim 3, or claim 4 are concerned, has a pH set between 4 and 9.

[0014]
[Operation Figures of Invention]
Figure 1. The following is an explanation of figures for this invention. First, the foundation of the present invention is anything that is comprised of water, a nitro dye, and a cationic detergent to make this nitro dye soluble in water. Amino bases are present in the nitro dye included here and, because of these amino bases the nitro dye indicates a slight cationic nature. Also, because the nature of the nitro dye is to attract electrons, a (polarization) of electrons results, and it has the property that makes it easy to indicate its cationic nature. According to the above, the part of the nitro dye that indicates a cationic nature, adheres to the part of the hair that indicates an anionic nature, and dyes the hair.

[0015]
However, the cationic nature of the nitro dye alone is small, and the transfer to the hair (that is to say the hair dyeing capacity) as well as the amount dissolved in the water is small, and the hair dyeing capacity is weak. Because of this, the promotion of the transfer of nitro dye to the hair, as well as improvements in the amount of nitro dye dissolved in water is supplemented, by adding the cationic detergent, and increasing the cationic nature overall.

[0016]
Also, if the amount of nitro dye dissolved in the water is only to be taken into consideration, the utilization of detergents other than cationic detergents, for example, an anion detergent, and amphoteric detergent, as well as a non-ionic detergent can be considered. However, since these are anionic in nature, they will bind with the cationic nature of the nitro dye and obstruct the transfer of nitro dye to the hair.

[0017]
The amount of nitro dye to be mixed is 0.01 to 5.0 % by weight based on the weight of the total composition, and the amount of cationic detergent to be mixed in order make this nitro dye soluble in water, is 0.1 to 20 % by weight based on the weight of the total composition. Here again, if an adequate hair dyeing capacity is to be taken into consideration, the amount of nitro

dye to be mixed is 0.1 to 3.0 % by weight based on the weight of the total composition, and the adequate amount of cationic detergent required to make this nitro dye soluble in water is 0.1 to 5% by weight based on the weight of the total composition.

[0018]
In addition, the ideal value for the pH is to be set between 4 and 9. This is meant to prevent it from leaning greatly towards the alkaline side, as well as the acidic side. In the event hair is dyed with the hair dye composition indicated above, and the acidic component is present in abundance, the cationic nature of the hair becomes strong, and it becomes difficult to transfer the cationic nature of nitro dye to hair, resulting in a decrease in hair dyeing effect. Also, if the alkaline component is present in abundance, although the anionic nature of the hair becomes strong, the cationic nature of the nitro dye becomes weak, and the hair becomes difficult to dye. Therefore, by setting the pH between 4 and 9, the above phenomena are cancelled out, and optimum hair dyeing capacity is maintained.

[0019]
By comparing the following Examples 1 to 4 of hair dye composition figure 1, with Comparative Example 1 to 4 of the hair dye compositions that were prepared in order to verify the nature of the invention of these, it will demonstrate the effect of hair dye composition of Figure 1. Furthermore, for Example 1 and Example 2, a 2.2 % by weight lactic acid based on the weight of the total composition, as well as a 2.0% by weight triethanolamine based on the weight of the total composition are added to each as pH adjustment agents, setting the pH to 7. Also, the pH of Example 3 is adjusted to 3 by lactic acid, and the pH of Example 4 is adjusted to 9.5 by triethanolamine.

[0020]
Furthermore, lactic acid and triethanolamine are used here as an acidic agent and an alkaline agent respectively, but they do not have to be limited to these, or any other substances that do not cause damage to the hair as long as the scalp condition is good. Also, Comparative Example 3 and Comparative Example 4 have a pH of about 6.5

[0021]
As a method of evaluation in this case, approximately 2g of each hair dye composition are applied to a hair bundle from a yak, approximately 1g. Then, after that the evaluation of offensive odour is conducted, and after leaving it at 40°C for 15 minutes, they were rinsed with normal shampoo, and after drying, an evaluation of the nature of the dyeing, as well as the feel was conducted. Afterwards, after the process of washing and drying was repeated 5 times utilizing the same shampoo mentioned above, the evaluation of the colour fade over time was conducted.

[0022]
Table 1 below indicates the components and make up of each hair dye composition as well as the amounts mixed, and an evaluation for each.

[0023]
[Table 1]

Components	Example 1	Example 2	Example 3	Example 4	Comparative Example 1	Comparative Example 2
2-Nitro-Para-Phenylenediamine	0.4	-	0.4	-	0.4	-
4-Nitro-Ortho-Phenylenediamine	0.1	0.4	0.1	0.4	0.1	0.4
Cetyl Trimethyl Ammonium Chloride	1.0	1.0	1.0	1.0	-	-
Cetostearyl Alcohol	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
Polyoxyethylene Cetyl Ether	-	-	-	-	0.5	0.5
Sodium Lauryl Sulfate	-	-	-	-	1.0	1.0
pH after adjusting with pH adjustment agent	7.0	7.0	3.0	9.5	7.0	7.0
With distilled water	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Evaluation						
Colour	Reddish Brown	Yellow	Reddish Brown	Yellow	Reddish Brown	Yellow
Nature of Hair Dyeing	[double circle]	[double circle]	[circle]	[circle]	[triangle]	[triangle]
Colour Fade over time	[double circle]	[double circle]	[circle]	[circle]	[triangle]	[triangle]
Feel	[double circle]	[double circle]	[double circle]	[double circle]	[triangle]	[triangle]
Offensive Odour	[double circle]	[double circle]	[circle]	[circle] [circle]	[double circle]	[double circle]

Components	Comparative Example 3	Components	Comparative Example 4
2-Nitro-Para-Phenylenediamine	0.4	Polymer of nitro dye	4.0
4-Nitro-Ortho-Phenylenediamine	0.1	Lauryl Pyridium Chloride	1.0
Ethanol	20.0		
Benzyl Alcohol	5.0		
Hydroxyethylcellulose	1.6		
Marquardt 100 (product of Merck Co.)	0.3		
Mirathen CDMB (product of Union Carbide Co.)	0.3		
With distilled water	100.0	with distilled water	100.0
Evaluation			
Colour	Reddish brown		Red
Nature of Hair Dyeing	[circle]		[triangle]
Colour Fade over time	[triangle]		[triangle]
Feel	[triangle]		[X]
Offensive Odour	[X]		[triangle]

Furthermore, as pH adjustment agents, lactic acid and triethanolamine have been utilized respectively as an acidic agent and an alkaline agent.
Also, amounts of components are in % by weight based on the weight of the total composition.

[0024]
In the Evaluation columns in Table 1 above, [double circle] indicates excellent, [circle] indicates good, [triangle] indicates satisfactory and [x] indicates poor.

[0025]
As made clear by Table 1 above, the differences in components between Example 1 to Example 4, and Comparative Example 1 and Comparative Example 2 is related to the fact that Example 1 to Example 4 utilize a cationic detergent in order to make the nitro dye soluble in water, whereas Comparative Example 1 and Comparative Example 2 utilize an anion detergent (namely sodium lauryl sulfate) as well as a non-ionic detergent (namely polyoxyethylene cetyl ether) to make the nitro dye soluble in water. By comparing these evaluations, it can be confirmed that the cationic detergent, contributes to the promotion of the transfer of nitro dye to hair more so than the anion detergent or the amphoteric detergent indicated above. It can also be confirmed that by using a cationic detergent, the hair texture is of higher quality.

[0026]
Next, the differences in components between Example 1 and 2, and Example 3 and Example 4, are related to the fact that Example 1 and Example 2 have their pH adjusted to 7, whereas Example 3 and Example 4 have their pH adjusted to 3.0 and 9.5 respectively. By comparing these evaluations, it can be confirmed that Example 1 and Example 2, which have no remaining acidic components or alkaline components have a more superior nature of hair dyeing than where the acidic components as well as the alkaline components indicated above exist in abundance.

[0027]

Next, the differences in components between Example 1 to Example 4, and Comparative Example 3, are related to the fact that Comparative Example 3 uses ethanol and benzyl alcohol as the organic solvent and does not use a cationic detergent. By comparing these evaluations, it can be confirmed that colour fading over time, hair texture, and offensive odours are superior, when organic solvents are not used, as indicated above.

[0028]

Next, the difference in components between Example 1 to Example 4, and Comparative Example 4, is that Comparative Example 4 uses nitro dye as a polymer. By comparing these evaluations, it can be confirmed that the nature of hair dyeing, colour fade over time, and hair texture are superior, when molecular weight is not increased by polymerisation of the nitro dye as indicated above.

[0029]

Indicated in the following few lines of examples, is what occurs when dyeing a colour apart from those given for Example 1 to Example 4 above.

[0030]

Example 5 (% by weight, based on the weight of the total composition)

2-nitro-para-phenylenediamine	0.2
4-nitro-ortho-phenylenediamine	0.05
cetyl trimethyl ammonium chloride	1.0
cetostearyl alcohol	4.0
with pH adjustment agent	adjusted to 7.0
with distilled water	100.0

A hair dye composition prepared as above can dye hair into chestnut brown colour. And, it can achieve an evaluation that is the same as that for Example 1 and Example 2 above.

[0031]

Example 6 (% by weight, based on the weight of the total composition)

2-nitro-para-phenylenediamine	0.05
cetyl trimethyl ammonium chloride	1.0
cetostearyl alcohol	4.0
with pH adjustment agent	adjusted to 7.0
with distilled water	100.0

A hair dye composition prepared as above can dye hair into a golden brown colour. And, it can achieve an evaluation that is the same as that for Example 1 and Example 2 above.

[0032]

Also, in each of the examples indicated above, it was not possible to prepare a hair dye composition for a dark colour such as dark brown or black because they only utilized nitro dye as their dye. However, by using a basic dye at the same time, it is possible to prepare darker colours. The following is an example of this.

[0033]

Example 7 (% by weight, based on the weight of the total composition)

Basic Blue99 (C.I.56059)	0.1
2-nitro-para-phenylenediamine	0.3
4-nitro-ortho-phenylenediamine	0.2
cetyl trimethyl ammonium chloride	1.0
cetostearyl alcohol	4.0
with pH adjustment agent	adjusted to 7.0
with distilled water	100.0

A hair dye composition prepared as above can dye hair into a dark brown colour. And, it can achieve an evaluation equivalent to that of Example 1 and Example 2 above.

[0034]

Example 8 (% by weight, based on the weight of the total composition)

Basic Brown16 (C.I.12250)	0.1
Basic Violet (C.I.45170)	0.05
2-nitro-para-phenylenediamine	0.2
4-nitro-ortho-phenylenediamine	0.2
cetyl trimethyl ammonium chloride	1.0
cetostearyl alcohol	4.0
with pH adjustment agent	adjusted to 6.5
with distilled water	100.0

A hair dye composition prepared as above can dye hair into a black colour. And, it can achieve an evaluation that is the same as that for Example 1 and Example 2 above.

[0035]
As far as each example indicated above is concerned, with the use of cetostearyl alcohol they are adjusted to have certain levels of viscosity. This is set so that it is easy to carry out procedures while applying it to the hair, and adjusted to between 2000 and 10000 centipoise (value when measured at 25°C using a type B viscometer). Furthermore, viscosity adjustments were conducted by using cetostearyl alcohol but of course any substance that can similarly adjust viscosity can also be used if it does not hinder the dyeing process.

[0036]
Furthermore, including those indicated above and others, provided that it is comprised of a single salt, or more than two salts of either, 2-nitro-para-phenylenediamine, 4-nitro-ortho-phenylenediamine, 1-amino-2-methyl-6-nitrobenzene, 1-amino-2-nitro-4-methylaminobenzene, 4-(2[can't read]-hydroxyethyl)amino-3-nitro-methylbenzene, 1-bis(β-hydroxyethyl)amino-3-nitro-4-aminobenzene, 1-amino-2 (β-hydroxyethyl) amino-5-nitrobenzene, 1-hydroxy-3-nitro-4(3-hydroxypropylamino)benzene, N, N[can't read]-dimethyl-N-hydroxyethyl-3-nitro-p-phenylenediamine, 1-amino-3-methyl-4-(β-hydroxyethyl)amino-6-nitrobenzene, N-methyl-2-nitro-P- phenylenediamine, 3-methylamino-4-nitrophenoxyethanol, 2-nitro-5-glyceryl-methylanylin, 1-amino-3-methyl-4-(β-hydroxyethyl)amino-6-nitrobenzene as the nitro dye the same results as in Figure 1 above will be achieved.

[0037]
An example of a salt indicated above is for example, 2-nitro-para-phenylenediamine sulphate, 2-nitro-para-phenylenediamine sulphate, and 4-nitro-ortho-phenylenediamine sulphate.

[0038]
In addition, as a cationic detergent the use of a single type, or two or more types of salts of either alkyl tertiary ammonium salt, peptide tertiary ammonium salt, benzene tertiary ammonium salt, ether tertiary ammonium salt, amido tertiary ammonium salt, is considered and the same results as in Figure 1 above is achieved.

[0039]
In addition, basic dyes for example, Basic Red (C.I.12250), Basic Brown16 (C.I.12250), Basic Brown17 (C.I.12252), Basic Yellow (C.I.12719), Basic Violet (C.I.45170), and Basic Blue (C.I.56059) can also be used, and the same results as in Figure 1 above is achieved.

[0040]
Also, although it is not especially recorded in Figure 1 above, substances that allow achievement of superior effects with respect to the hair and manageability for example, pure alcohol, fatty acids, silicone, peptides, amino acids, sugars, hair growth components, and perfumes can also be considered as in addition.

[0041]
[Advantage and Effect of the Invention]

As stated above, according to claim 1 of this invention, because the invention is comprised of water, a nitro dye, and a cationic detergent to make the nitro dye soluble in water, it is possible to present a hair dye composition that is high in hair dyeing capacity and less colour fade over time while causing no damage to the hair.

[0042]
Also, according to claim 2 of this invention, and as far as claim 1 is concerned, because it is comprised of a single salt, or more than two salts of either 2-nitro-para-phenylenediamine, 4-nitro-ortho-phenylenediamine, 1-amino-2-methyl-6-nitrobenzene, 1-amino-2-nitro-4-methylaminobenzene, 4-(2[can't read]-hydroxyethyl)amino-3-nitro-methylbenzene, 1-bis(β-hydroxyethyl)amino-3-nitro-4-aminobenzene, 1-amino-2 (β-hydroxyethyl) amino-5-nitrobenzene, 1-hydroxy-3-nitro-4(3-hydroxypropylamino)benzene, N, N[can't read]-dimethyl-N-hydroxyethyl-3-nitro-p-phenylenediamine, 1-amino-3-methyl-4-(β-hydroxyethyl)amino-6-nitrobenzene, N-methyl-2-nitro-P- phenylenediamine, 3-methylamino-4-nitrophenoxyethanol, 2-nitro-5-glyceryl-methylanylin, 1-amino-3-methyl-4-(β-hydroxyethyl)amino-6-nitrobenzene as a nitro dye, it is possible to present a hair dye composition that can dye hair successfully.

[0043]
Also, according to claim 3 of this invention, and as far as claim 1 as well as claim 2 are concerned, because it contains a basic dye, it is possible to present a hair dye composition that can obtain the desired colouring.

[0044]
Also, according to claim 4 of this invention, and as far as either claim1, claim2, or claim 3 are concerned, because it is comprised of 0.1 to 3.0 % by weight nitro dye and 0.5 to 5.0 % by weight cationic detergent, both based on the weight of the total composition respectively, it is possible to present a hair dye composition that can dye hair successfully.

[0045]
Also, according to claim 5 of this invention, and as far as either claim1, claim2, or claim 3 are concerned, because the pH is set between 4 and 9, it is possible to present a hair dye composition that can dye hair successfully.

Continued from first page

F Term (References)
4C083 AC072 AC182 AC692 AC731
AC732 AC782 AC842 BB06
CC36 DD23 DD27 EE05 EE26
EE29
4H057 AA01 BA03 CA12 CB22
CC01 DA02 DA21 DA33